

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年 9月 6日

出 願 番 号
Application Number:

特願2002-261828

[ST.10/C]:

[JP2002-261828]

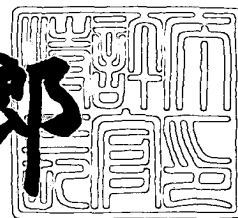
出 願 人
Applicant(s):

東洋エンジニアリング株式会社

2003年 6月20日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3048828

【書類名】 特許願

【整理番号】 P021288

【提出日】 平成14年 9月 6日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07C 41/09

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県習志野市茜浜2丁目8番1号 東洋エンジニアリング株式会社内

【氏名】 庄司 一夫

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県習志野市茜浜2丁目8番1号 東洋エンジニアリング株式会社内

【氏名】 寺井 聡

【特許出願人】

【識別番号】 000222174

【氏名又は名称】 東洋エンジニアリング株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088328

【弁理士】

【氏名又は名称】 金田 暢之

【電話番号】 03-3585-1882

【選任した代理人】

【識別番号】 100106297

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 克博

【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

【弁理士】

【氏名又は名称】 石橋 政幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 089681

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ジメチルエーテルの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 平均細孔半径が 2.5 nm 以上 8.0 nm 以下で、ナトリウム酸化物の含有量が 0.07 質量% 以下である活性アルミナ触媒の存在下にメタノールを気相で脱水反応させることを特徴とするジメチルエーテルの製造方法。

【請求項 2】 前記活性アルミナ触媒が γ -アルミナ触媒である請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 前記活性アルミナ触媒のナトリウム酸化物含有量が 0.05 質量% 以下である請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】 前記脱水反応させるに際し、反応系に水および水蒸気の何れも添加しない請求項 1 ～ 3 のいずれか一項記載の方法。

【請求項 5】 前記活性アルミナ触媒に、活性アルミナ以外の活性成分が添加されていない請求項 1 ～ 4 のいずれか一項記載の方法。

【請求項 6】 前記脱水反応を 0.0 MPa - G 以上 3.0 MPa - G 以下で行う請求項 1 ～ 5 のいずれか一項記載の方法。

【請求項 7】 前記脱水反応を 1.0 MPa - G 以上 2.5 MPa - G 以下で行う請求項 1 ～ 6 のいずれか一項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はメチルアルコール（メタノール）を原料とするジメチルエーテルの製造に関する。より詳しくは、メタノールを触媒の存在の下に気相で脱水反応させ、ジメチルエーテルを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ジメチルエーテル（DME）は、スプレーの噴射剤として従来利用されているが、近年、LPG 代替燃料や粒子状物質を発生させないディーゼル油代替燃料等として注目が高まっている。その製造方法にはメタンなどの炭化水素原料を改質

して得られる合成ガスから直接合成する方法、メタノールを脱水する方法がある。

【0003】

そのうち、メタノールを脱水してDMEを得る方法および使用される触媒については下記の技術が挙げられる。

【0004】

特許文献1では、表面積 $210 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $230 \sim 290 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔半径が 300 \AA 以下の細孔の容積 $0.60 \sim 0.90 \text{ ml/g}$ 、好ましくは $0.62 \sim 0.85 \text{ ml/g}$ 、平均細孔半径 $50 \sim 100 \text{ \AA}$ 、好ましくは $50 \sim 85 \text{ \AA}$ である多孔性 γ -アルミナ触媒を用いたDMEの製造方法が開示されている。この発明は、特定の表面積、細孔分布及び平均細孔半径を有する多孔性の γ -アルミナが長期安定性を示すというものである。本公報に記載されている実施例から、反応原料はガス状（気相）のメタノールと考えられる。

【0005】

特許文献2では、表面積 $180 \sim 220 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $180 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $0.58 \sim 0.75 \text{ ml/g}$ 、好ましくは $0.60 \sim 0.75 \text{ ml/g}$ 、平均細孔半径 $500 \sim 1000 \text{ nm}$ 、好ましくは $600 \sim 750 \text{ nm}$ 、最頻細孔半径 $650 \sim 1000 \text{ nm}$ 、好ましくは $750 \sim 900 \text{ nm}$ であり、酸化鉄(III)含有量が $0.5 \text{ wt}\%$ 以下、好ましくは $0.1 \text{ wt}\%$ 以下である、アルミナ触媒を用いたDMEの製造方法が開示されている。この発明は触媒の細孔容積を高めることによって、より高い転化率で高選択率を確保しようとするものである。この公報に記載されている実施例から、反応原料はガス状（気相）のメタノールと考えられる。

【0006】

特許文献3では、メチルアルコールを、気相下、 γ -アルミナ触媒を用い脱水しジメチルエーテルを製造するに際し、メチルアルコール 100 質量部に対し、水蒸気または水を $5 \sim 45$ 質量部添加するDMEの製造方法が開示されている。

【0007】

この発明は、水蒸気または水を予めメチルアルコールに添加することによって

、脱水触媒の表面における炭素析出が激減し、触媒を高活性に長期間維持しようとするものである。

【0 0 0 8】

このDEM製造方法に使用する触媒としては γ -アルミナ触媒を用い、その中の不純物の含有量が、シリカで0.3%以下、鉄酸化物で0.03%以下、ナトリウム酸化物で0.10%以下、表面積が $150 \sim 300 \text{ mm}^2/\text{g}$ であるような高純度 γ -アルミナを触媒として使用することが好ましいと例示している。

【0 0 0 9】

特許文献4では、メチルアルコールを、気相下、脱水しジメチルエーテルを製造するに際し、周期律表3A族から選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物を含有するアルミナ触媒を用いるDMEの製造方法が開示されている。

【0 0 1 0】

この発明は、3A族から選ばれる少なくとも1種金属酸化物を含有するアルミナ触媒を使用することにより、長期間炭素析出がなく、低温高活性でかつ副生成物の炭化水素を抑えることができるとしているものである。

【0 0 1 1】

このDME製造方法に使用する触媒としては添加金属の酸化物の含有量は、総触媒質量に対し、0.005～80質量%、好ましくは0.5～20質量%の範囲であり、使用される高純度アルミナは γ -アルミナが良く、その中の不純物の含有量が、シリカで0.3%以下、鉄酸化物で0.03%以下、ナトリウム酸化物で0.1%以下、表面積が $100 \sim 700 \text{ mm}^2/\text{g}$ であるような高純度 γ -アルミナを触媒として使用することが好ましいと例示している。

【0 0 1 2】

【特許文献1】

特開平3-56433号公報

【特許文献2】

特開昭59-16845号公報

【特許文献3】

特開平1-160933号公報

【特許文献 4】

特開平 2 - 8 5 2 2 4 号公報

【0 0 1 3】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、メタノールを原料とし、 γ -アルミナに代表される活性アルミナからなる高活性の DME 製造触媒を用いた高転化率な DME 製造方法を提供することである。本発明の他の目的は、反応系に水または水蒸気を添加することを必要とせず、また、活性アルミナ触媒に金属酸化物等の活性成分を添加することを必要としない、DME 製造方法を提供することである。

【0 0 1 4】

【課題を解決するための手段】

発明者らは上記課題を解決するために鋭意研究した結果、 γ -アルミナに代表される活性アルミナ触媒の平均細孔半径および触媒に含まれる Na（ナトリウム）酸化物の量が DME 製造の活性・転化率に大きく関係することを見出し、本発明に至ったものである。

【0 0 1 5】

本発明により、平均細孔半径が 2.5 nm 以上 8.0 nm 以下で、ナトリウム酸化物の含有量が 0.07 質量% 以下である活性アルミナ触媒の存在下にメタノールを気相で脱水反応させることを特徴とするジメチルエーテルの製造方法が提供される。

【0 0 1 6】

この方法において、前記活性アルミナ触媒が γ -アルミナ触媒であることができる。

【0 0 1 7】

前記活性アルミナ触媒のナトリウム酸化物含有量が 0.05 質量% 以下であることが好ましい。

【0 0 1 8】

前記脱水反応させるに際し、反応系に水および水蒸気の何れも添加しないことが好ましい。

【 0 0 1 9 】

前記活性アルミナ触媒に、活性アルミナ以外の活性成分が添加されていないことが好ましい。

【 0 0 2 0 】

前記脱水反応を 0. 0 M P a - G 以上 3. 0 M P a - G 以下で行うことが好ましい。

【 0 0 2 1 】

前記脱水反応を 1. 0 M P a - G 以上 2. 5 M P a - G 以下で行うことがさらに好ましい。

【 0 0 2 2 】

【発明の実施の形態】

本発明に用いられる γ -アルミナに代表される活性アルミナ触媒は、平均細孔半径 2. 5 n m 以上 8. 0 n m 以下、好ましくは 2. 5 n m 以上 6. 7 n m 以下であってさらに、ナトリウム酸化物の含有量が 0. 0 7 質量% 以下、好ましくは 0. 0 5 質量% 以下である。さらに、平均細孔半径は 2. 5 n m 以上 5. 0 n m 未満とすることができる。ここでナトリウム酸化物の含有量は、ナトリウム酸化物を Na_2O として算出し、その Na_2O の触媒質量に対する量を意味する。

【 0 0 2 3 】

本明細書中、触媒物性での比表面積は窒素を用いた B E T 法で測定した比表面積、細孔容積は窒素吸着法で測定した値である。平均細孔半径は式 1 で、G H S V は式 2 で、転化率は式 3 で算出する。

【 0 0 2 4 】

【式 1】

$$\text{平均細孔半径} = (\text{細孔容積} / \text{比表面積}) \times 2 \quad \cdots \text{式 1}$$

【 0 0 2 5 】

【式 2】

$$GHSV[\text{時}^{-1}] = F/V \quad \cdots \text{式 2}$$

F : ガス量 [$\text{Nm}^3/\text{時}$]

V : 触媒体積 [m^3]

【0 0 2 6】

ガス量の「 Nm^3 」とは、 0°C 、1 気圧 (101kPa) に換算した体積 (立方メートル) である。

【0 0 2 7】

【式 3】

$$\text{転化率}[\%] = (1 - (\text{未反応メタノール量} / \text{供給メタノール量})) \times 100 \quad \cdots \text{式 3}$$

【0 0 2 8】

活性アルミナは、大きな比表面積を持っており、分解・異性化・水素化・脱水素・脱水などの反応に対して活性があるため、触媒や触媒担体として一般的に用いられている。活性アルミナには、 Al_2O_3 1 モルあたり 0 ～ 0.5 モルの水が含まれ、その含量は原料となるアルミナ 3 水和物の加熱・脱水工程での処理温度によって変化する。脱水によって無水アルミナである α -アルミナに至る中間に、一般的に活性アルミナと呼ばれる構造を示す、準安定アルミナが 7 種存在し、代表的な γ -アルミナ構造の他に、 κ ・ θ ・ δ ・ η ・ χ ・ ρ -アルミナ構造が知られている (化研リサーチセンター 経営開発センター出版部「新しい・高性能吸着剤 (実験データ集)」361 ページ、昭和 51 年 4 月 5 日発行)。

【0 0 2 9】

活性アルミナは、一般的にボーキサイト、カオリン、酸性白土、膠質土などの高アルミナ質鉱物からアルミナ分を抽出し、加水分解または中和反応などによりアルミナ水和物とした後、活性化して作られる。

【0 0 3 0】

アルミナの工業的製法のうちで、最も代表的な方法であるバイヤー法では、原料ボーキサイトを粉砕し、水酸化ナトリウムの熱溶液で処理してアルミナをアル

ミン酸ナトリウムとして溶出させる。その時、ボーキサイト中の酸化鉄、シリカ、酸化チタンなどの不純物は、ほぼ全量不溶性残留物として分離される。アルカリ可溶性のシリカが存在しても、これはアルカリ及びアルミナと反応し、アルミノケイ酸アルカリ水和物となって不溶性となる。残留物をろ別し、ろ液であるアルミン酸ナトリウム溶液を適当に薄め、適当な温度で結晶性アルミナ 3 水和物であるギブサイトの種子を加えて攪拌すると、水酸化アルミニウムが析出する。これをろ別後、水洗、乾燥してナトリウム分を多く含んだアルミナ 3 水和物（ギブサイト）を得る。このアルミナ 3 水和物を加熱・脱水する事で、 Al_2O_3 1 モルあたり 0～0.5 モルの水が含まれる、種々の活性アルミナが得られる（化研リサーチセンター 経営開発センター出版部「新しい・高性能吸着剤（実験データ集）」371 ページ、昭和 51 年 4 月 5 日発行）。

【0031】

同方法で得られる活性アルミナ中には、原料鉱石由来の不純物であるシリカや酸化鉄は 0.1～0.02 質量%程度残存するものの、この程度の含有量では本発明における脱水反応には何ら影響を与えず、むしろ原料鉱石の精製で添加したナトリウムの残存量が反応活性に影響を与えるため、ナトリウム酸化物の含有量を Na_2O として少なくとも 0.07 質量%以下、好ましくは 0.05 質量%以下まで除去する。

【0032】

活性アルミナを触媒として用いるためには通常成型を行う。成型方法として、水酸化アルミニウムを成型する方法や、硫酸アルミニウムまたは塩化アルミニウムの水溶液から塩基性硫酸アルミニウムまたは塩化アルミニウムのヒドロゾルを作り、これを油の中に滴下して球形化する方法、アルミニウム塩水溶液から加水分解法によりヒドロゲルを得、これを種々の形状に成型する方法などを採用できる。これらの方法で成型した活性アルミナを、加熱、脱水処理し、活性アルミナ触媒とすることができる。

【0033】

活性アルミナ触媒は、球状、円柱状やペレット状等の形状のものをを用いることができるが、他の一般的な触媒の形状のものでもよい。また、ハニカム構造やブ

レート状のものでもよい。

【 0 0 3 4 】

γ -アルミナ触媒の原料となる高純度アルミナの一例として、CONDEA社製のCATAPAL B（商品名）が挙げられる。 γ -アルミナ触媒中のナトリウム酸化物の量を減らすには γ -アルミナを酸洗浄することが好ましいが、下記に示す平均細孔半径を実現でき、ナトリウム酸化物の量を減らせるのであれば、酸洗浄する以外の公知の技術を適用することができる。なお、触媒のナトリウム酸化物を除去するのは、原料の段階でも触媒成形後でも可能であるので、 γ -アルミナの原料形態や製造方法、ナトリウム酸化物をどのくらい除去するかによって、酸洗浄をどの工程で行なうかを適宜決定すれば良い。 γ -アルミナ触媒以外の活性アルミナ触媒についても同様に、酸洗浄等によってナトリウム酸化物の含有量を低下させることができる。

【 0 0 3 5 】

平均細孔半径は、比表面積と細孔容積の比で算出されるが、これらの活性アルミナ細孔構造は通常、原料粒子の大きさや、加熱処理温度によって制御可能であることが一般に知られている。本発明者らは、活性アルミナ触媒のナトリウム酸化物含有量が上記特定の範囲にある場合に、平均細孔半径を特定の範囲に制御することによって、優れた触媒活性が発現することを見出し、本発明に至った。

【 0 0 3 6 】

平均細孔半径が2.5 nm以上8.0 nm以下、好ましくは2.5 nm以上6.7 nm以下である場合、ナトリウム酸化物の含有量が0.07質量%より多いと、転化率が低い。一方、ナトリウム酸化物の含有量が0.07質量%以下、好ましくは0.05質量%以下の場合、平均細孔半径が2.5 nmより小さくても、また、8.0 nmより大きくても転化率が低い。

【 0 0 3 7 】

固体触媒を用いた気相反応では一般的に、反応物と生成物の分子サイズに対して細孔径が小さいと拡散抵抗が大きくなり反応効率が低下する傾向がある。また細孔径が反応物と生成物の分子サイズに対して大きい場合には、触媒内の活性点割合が減少し、反応効率が低下する傾向がある。従って、反応系に対して最適な

細孔径範囲が存在し、この細孔径範囲内では、比表面積が大きい方が活性点数が多いことから好ましい。

【 0 0 3 8 】

活性アルミナの比表面積は一般に $100 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度である。平均細孔半径を 2.5 nm 以上、 8.0 nm 以下にするには、例えば、比表面積が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ の場合には細孔容積範囲は $0.125 \sim 0.4 \text{ ml/g}$ 、比表面積が $400 \text{ m}^2/\text{g}$ の場合には細孔容積範囲は $0.5 \sim 1.6 \text{ ml/g}$ となり、比表面積および細孔容積がこれらの範囲内にある触媒は、本発明に好適に用いることができる。

【 0 0 3 9 】

活性アルミナ触媒の存在下に、メタノールを脱水反応させて DME を製造する際、反応温度は、副生成物の生成を抑制する観点から 350°C 以下が好ましく、 330°C 以下がより好ましい。また、反応速度の観点から 250°C 以上が好ましく 280°C 以上がより好ましい。ガス基準空間速度 (GHSV) は、触媒量が多くなり DME 製造の経済性が低下するのを防止する観点から 1000 時^{-1} 以上が好ましく、 1500 時^{-1} 以上がより好ましい。また、反応時間が短くなりメタノールの転化率が低くなるのを防止する観点から 4000 時^{-1} 以下が好ましく、 3000 時^{-1} 以下がより好ましい。反応圧力は、低いほど反応速度的には有利となり、この観点から 3.0 MPa-g (ゲージ圧力) 以下が好ましく、 2.5 MPa-g 以下がより好ましい。また、生成した DME を回収する観点からは高圧ほど好ましく、 0 MPa-g 以上が好ましく、 1.0 MPa-g 以上がより好ましい。すなわち、生成した DME は冷却し、凝縮させて気液分離によって回収するが、反応圧力が低い場合には凝縮に冷凍機が必要となることもある。一方、高圧では通常の冷却水またはエアクーラーによる凝縮が可能となる。よって、特に大規模生産の場合には、プラントの建設費、エネルギー消費の両面から、冷凍機を必要としないだけの高い圧力が望ましい。本発明で用いる触媒はこの様な高い圧力においても DME 生成反応に高い活性を示す。

【 0 0 4 0 】

原料のメタノールは米国規格 (Federal Specification

) O-M-232Jに記載されている、Grade AA (99.85質量%)メタノール程度のものが好ましいが、これに限られるものではない。

【0041】

メタノールからジメチルエーテルを製造する脱水反応に、水や水蒸気を添加するとメタノールの分圧が下がり、反応速度が遅くなる傾向があることが、Journal of the Japan Petroleum Institute, 45, (3), 169-174, 2002に示されている。本発明においては、このような水またはスチームの添加は必要なく、メタノール転化率の点からは水や水蒸気を添加しないことが好ましい。

【0042】

一方、原料として水をほとんど含まない高純度メタノールを使用しても、DME生成反応の進行と共に等量の水が生成するので、触媒層の下部では大量の水が存在していることになる。本発明で用いる触媒は、このような条件であっても高い活性を示しており、入口部に水を含有する低純度メタノールなどを原料とした場合にも使用することが可能である。

【0043】

ジメチルエーテル製造用のアルミナ触媒に活性成分を添加（担持、混合、等）させることが知られている。活性成分としては例えばイットリウムやランタン等の周期律表第3族金属の酸化物が知られている。本発明においては、活性アルミナ触媒が、活性アルミナ以外の活性成分（以下、「他の活性成分」という。）が添加された触媒である必要はなく、他の活性成分を活性アルミナに添加（担持、混合等）するには費用がかかるため、経済性の観点から他の活性成分を添加していない触媒を用いることが好ましい。ここで、他の活性成分が添加されていない活性アルミナ触媒には、触媒活性に影響を及ぼさない範囲で他の活性成分を含有する活性アルミナ触媒も含まれる。例えば、他の活性成分が不純物として触媒に混入するような場合、改めてこの不純物を除去する必要はない。

【0044】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づき更に詳細に説明する。原料メタノールは試薬特

級（99.8%以上）と同程度の純度のものを使用した。

【0045】

触媒中のナトリウム酸化物の含有量の測定はJIS K0116の光電測光式発光分光分析法により行った。具体的には、試料をか焼後微粉碎し、島津社製GQM-75を用いた光電測光式発光分光分析法（JIS K0116）にて、 Na_2O として定量した。生成物の分析はガスクロマトグラフィー（アジレントテクノロジー社製、型番：G2890A）によって行なった。

【0046】

なお、以下の例で用いた触媒は、いずれも他の活性成分が添加されていない物である。

【0047】

<実施例1>

電気炉が外周に設置された、内径16mmのステンレス製固定床反応器に、比表面積が $115\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積が 0.37 ml/g 、平均細孔半径が 6.48 nm 、 Na_2O 含有量が0.02質量%である γ -アルミナ触媒を5ml充填した。

【0048】

次に反応温度を 300°C とし、メタノールを $\text{GHSV } 1700\text{ 時間}^{-1}$ 、圧力1.1MPa-G（ゲージ圧力）で供給した。なお、メタノールが触媒層に入るまでに気化されるように必要に応じて反応器手前から反応圧力でのメタノール蒸発温度に加熱した。

【0049】

このときの触媒層温度は 300°C であった。この条件でのメタノールからDMEへの転化率は75%であった。結果を表1に示す。

【0050】

<実施例2>

比表面積が $240\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積が 0.75 ml/g 、平均細孔半径が 6.25 nm 、 Na_2O 含有量が0.04質量%の γ -アルミナ触媒を5ml充填した以外は、実施例1と同様の条件で反応を行なった。

【 0 0 5 1 】

この条件でのメタノールからDMEへの転化率は75%であった。結果を表1に示す。

【 0 0 5 2 】

<実施例3>

比表面積 $252\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 0.45 ml/g 、平均細孔半径 3.58 nm 、 Na_2O 含有量が0.002質量%の γ -アルミナ触媒を、5ml充填し、反応圧力を 0.0 MPa-G （ゲージ圧力）、温度を 290°C とした以外は実施例1と同様の条件で反応を行なった。

【 0 0 5 3 】

この条件でのメタノールからDMEへの転化率は87%であった。結果を表1に示す。

【 0 0 5 4 】

<実施例4>

反応圧力 1.1 MPa-G （ゲージ圧力）、温度 300°C とした以外は実施例3と同様の条件で反応を行なった。

【 0 0 5 5 】

この条件でのメタノールからDMEへの転化率は77%であった。結果を表1に示す。

【 0 0 5 6 】

<実施例5>

反応圧力 2.0 MPa-G （ゲージ圧力）、温度を 300°C とした以外は実施例3と同様の条件で反応を行なった。

【 0 0 5 7 】

この条件でのメタノールからDMEへの転化率は70%であった。結果を表1に示す。

【 0 0 5 8 】

<実施例6>

反応圧力 3.0 MPa-G （ゲージ圧力）、温度を 310°C とした以外は実施

例 3 と同様の条件で反応を行なった。

【 0 0 5 9 】

この条件でのメタノールから DME への転化率は 7 2 % であった。結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 0 】

< 比較例 1 >

比表面積が $117 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積が 0.35 ml/g 、平均細孔半径が 6.05 nm 、 Na_2O 含有量が 0.25 質量% の γ -アルミナ触媒を 5 ml 充填した以外は、実施例 1 と同様の条件で反応を行なった。

【 0 0 6 1 】

この条件でのメタノールから DME への転化率は 4 1 % であった。結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 2 】

< 比較例 2 >

比表面積 $206 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 0.31 ml/g 、平均細孔半径 3.00 nm 、 Na_2O 含有量が 0.25 質量% の γ -アルミナ触媒を、 5 ml 充填した以外は実施例 1 と同様の条件で反応を行なった。

【 0 0 6 3 】

この条件でのメタノールから DME への転化率は 2 8 % であった。結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 4 】

< 比較例 3 >

比表面積が $146 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積が 0.71 ml/g 、平均細孔半径が 9.73 nm 、 Na_2O 含有量が 0.04 質量% の γ -アルミナ触媒を 5 ml 充填した以外は、実施例 1 と同様の条件で反応を行なった。

【 0 0 6 5 】

この条件でのメタノールから DME への転化率は 5 7 % であった。結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 6 】

<比較例 4>

比表面積が $165 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積が 0.20 ml/g 、平均細孔半径が 2.42 nm 、 Na_2O 含有量が 0.02 質量%の γ -アルミナ触媒を 2.2 g (5 ml) 充填した以外は、実施例 1 と同様の条件で反応を行なった。

【0067】

この条件でのメタノールから DME への転化率は 48% であった。結果を表 1 に示す。

【0068】

【表 1】

表 1

実験	Na ₂ O (質量%)	比表面積 (m ² /g)	細孔容積 (ml/g)	平均細孔半径 (nm)	圧力 (MPa・G)	温度 (°C)	GHSV (時 ⁻¹)	転化率 (%)	SiO ₂ (質量%)	Fe ₂ O ₃ (質量%)
実施例 1	0.02	115	0.37	6.48	1.1	300	1700	75	0.02	0.02
実施例 2	0.04	240	0.75	6.25	1.1	300	1700	75	0.06	0.04
実施例 3	0.002	252	0.45	3.58	0.0	290	1700	87	0.02	0.015
実施例 4	0.002	252	0.45	3.58	1.1	300	1700	77	0.02	0.015
実施例 5	0.002	252	0.45	3.58	2.0	300	1700	70	0.02	0.015
実施例 6	0.002	252	0.45	3.58	3.0	310	1700	72	0.02	0.015
比較例 1	0.25	117	0.35	6.05	1.1	300	1700	41	0.02	0.02
比較例 2	0.25	206	0.31	3.00	1.1	300	1700	28	0.02	0.02
比較例 3	0.04	146	0.71	9.73	1.1	300	1700	57	0.06	0.04
比較例 4	0.02	165	0.20	2.42	1.1	300	1700	48	0.06	0.04

* 製品中にはDMEと水及び未反応の原料メタノール以外検出されなかった。

【0069】

【発明の効果】

以上のように本発明によれば、メタノールを原料とし、活性成分を添加することが不要の活性アルミナからなる高活性なDME製造触媒を用いた高転化率のDME製造方法が提供される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高活性なDME製造触媒を用いた高転化率のDME製造方法を提供する。

【解決手段】 平均細孔半径が2.5以上8.0nm以下で、ナトリウム酸化物の含有量が0.07質量%以下である活性アルミナ触媒の存在下にメタノールを気相で脱水反応させることを特徴とするジメチルエーテルの製造方法。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000222174]

1. 変更年月日 1990年 8月 7日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
氏 名 東洋エンジニアリング株式会社